第 51 卷 第 6 期 2015 年 6 月 第 641-650 页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.6 Jun. 2015 pp.641-650

Y_2O_3颗粒弥散强化低活化钢的组织稳定性研究*

胡 雪[1,2] 黄礼新[3] 严 伟[1] 王 威[1] 单以银[1] 杨 柯[1]

1) 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016
2) 中国科学院大学, 北京 100049
3) 燕山大学亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004

摘 要 采用机械合金化方法制备添加0.3%Y_2O_3的CLAM钢混合粉末, 利用热等静压技术固化成型, 制备出致密度高达98.7%的ODS-CLAM钢. 利用二次电子成像、电子探针、XRD技术研究球磨后CLAM钢合金粉末形貌、合金元素分布、晶格畸变, 确定ODS-CLAM钢混合粉末的最佳球磨工艺为: 球磨时间50 h, 球料比10∶1, 球磨介质直径6 mm的硬质钢球, 球磨气氛Ar. 依据此工艺制备出的ODS-CLAM钢的高温组织稳定性较好, 在1200 ℃固溶60 min后, 其晶粒尺寸并未明显长大, 板条细小, 且Y_2O_3颗粒仍稳定存在于基体中.

关键词 氧化物弥散强化钢, 显微组织, 组织稳定性, Y_2O_3

中图法分类号 TG142.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)06-0641-10

STUDY ON MICROSTRUCTURE STABILITY OF A Y_2O_3 DISPERSION STRENGTHENED LOW-ACTIVATION STEEL

HU Xue[1,2], *HUANG Lixin*[3], *YAN Wei*[1], *WANG Wei*[1], *SHAN Yiyin*[1], *YANG Ke*[1]

1) Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
2) University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049
3) State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004

Correspondent: SHAN Yiyin, professor, Tel: (024)23971517, E-mail: yyshan@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51271175)

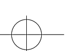
Manuscript received 2014-10-08, in revised form 2015-01-21

ABSTRACT Oxide dispersion strengthened (ODS) steels are being developed as a promising structural material for next-generation nuclear energy systems, due to its excellent resistance to both irradiation damage and high-temperature creep. In this work, the mechanical alloying (MA) and hot isostatic pressing (HIP) technologies were used to prepare a ODS low-activation steel, based on the China low activation martensitic (CLAM) steel. SEM, XRD analysis and EPMA were used to examine the particle size, alloying element distribution and lattice distortion of the ball-milled powders. In order to obtain uniform powders, CLAM powders with 0.3%Y_2O_3 particles should be milled with hard steel balls of 6 mm in diameter for 50 h in Ar protective atmosphere, and the ball-to-powder weight ratio at 10∶1. The microstructure of well-prepared ODS-CLAM steel was stable till 1200 ℃ for 1 h, with grain size of 50~60 μm and martensitic lath width of 200 nm, meanwhile, the Y_2O_3 particles could still be found in the steel matrix.

KEY WORDS oxide dispersion strengthened steel, microstructure, microstructure stability, Y_2O_3

随着世界能源危机的加剧, 发展核聚变能成为解决能源危机的重要手段之一. 但聚变反应堆结构材料的服役环境严苛恶劣, 这要求聚变堆用结构材料具有更优异的性能. 低活化铁素体/马氏体钢具有

*国家自然科学基金资助项目 51271175
收到初稿日期: 2014-10-08, 收到修改稿日期: 2015-01-21
作者简介: 胡 雪, 女, 1988年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00547



低活化性能、高强度、良好的焊接制造性能和组织稳定性, 成为未来聚变堆用重要候选结构材料[1,2]. 低活化铁素体/马氏体钢(RAFM)采用1%~2%W, 0.02%~0.18%Ta, 约0.2%V (质量分数)等低活化合金元素代替现有耐热钢中常用的易活化合金元素Mo, Nb和Ni[3,4], 使辐照过程中核(n,α)嬗变产生的感生放射性核素半衰期下降至几百天, 可明显降低聚变堆废弃结构材料的搁置周期. 然而, RAFM钢的适用温度范围仅为250~550 ℃[5]. 当RAFM钢长时在温度超过550 ℃的环境服役时, 其组织中的马氏体板条会碎化形成亚结构, $M_{23}C_6$型碳化物明显粗化[6]. 此外, 尽管RAFM钢具有低活化特性, 但在高剂量中子辐照下, RAFM钢中少量合金元素仍发生(n,α)反应, 产生He原子并逐渐聚集形成He泡[7], 导致材料韧脆转变温度明显升高[5]. RAFM钢的上述弱点将会限制其在未来聚变堆中的应用, 因此提高RAFM钢的组织稳定性和抗辐照性能极为重要.

为了进一步提高RAFM钢的组织稳定性和抗辐照性能, 采用粉末冶金方法制备氧化物弥散强化(ODS)低活化钢是一条解决途径, 其适用温度范围可达250~650 ℃[5,8,9]. 目前国际热点研究的ODS低活化钢有MA957[10,11], 14YWT[12~14]和ODS-Eurofer[15~19]等. 其中, MA957和14YWT是在Fe-Cr-Mo/W基体中复合添加Ti和Y_2O_3颗粒. Sakasegawa等[11]的研究表明, MA957钢中添加的1.0%Ti和0.25%Y_2O_3 (质量分数, 下同)发生化学反应, 生成大量尺寸为2~15 nm的非化学计量比Y-Ti-O纳米团簇(Y/Ti<1), 尺寸为15~35 nm的$Y_2Ti_2O_7$颗粒, 以及少量尺寸大于35 nm的TiO_2颗粒. 而ODS-Eurofer钢则是在Eurofer97低活化马氏体钢的基础上复合添加0.2%~1.0%Y_2O_3颗粒发展而来的. Cayron等[16]认为, Y_2O_3颗粒在球磨过程中发生分解且扩散固溶于Eurofer钢粉中, 随着Y_2O_3含量的增高, 合金粉末强度变大, 合金粉末破碎更剧烈, 最终导致含1.0%Y_2O_3的ODS-Eurofer钢粉粒径(约20 μm)远远小于含0.2%Y_2O_3的ODS-Eurofer钢粉粒径(约50 μm). Lucon[17]研究了Y_2O_3含量对ODS-Eurofer钢的强度和韧性的影响, 结果表明添加0.5%Y_2O_3的ODS-Eurofer钢抗拉强度高于添加0.3%Y_2O_3的ODS-Eurofer钢约100 MPa, 但是2者的冲击韧性相差不大. Klimenkov等[18]发现, ODS-Eurofer钢中尺寸为5~10 nm的颗粒呈壳层结构, 壳层主要成分为V, Cr和O, 厚度为0.5~1.5 nm; 心部为与bcc-Y_2O_3具有相同晶格参数的$(Y_{1.8}Mn_{0.2})O_3$相. Williams等[19]认为有2个理论可以解释这种外层富V和Cr, 心部富Y的纳米级壳层结构颗粒的生成, 第一种理论为: 纳米颗粒形成时, V, Cr和O元素在纳米颗粒与基体的界面处发生偏聚, 从而形成富V, Cr和O的壳层结构; 第二种理论为: 壳层结构为纳米颗粒生成的必要条件. 壳层结构是界面相, 能够降低纳米颗粒的表面能, 允许纳米颗粒在壳层结构处生成. 此外, Williams等[19]还通过3D-AP技术发现尺寸为5~10 nm的壳层纳米颗粒的心部主要含有5%~10%Mn, 5%~10%Si, Y和O, 且随着颗粒尺寸的增加, 心部相的合金元素与O元素的化学计量比由约1∶2变为>1∶1. 上述ODS钢中的弥散分布的纳米颗粒保证了ODS钢具备优异的性能. 在ODS钢经受高剂量中子辐照时, 纳米级Y_2O_3颗粒与基体之间的界面成为He陷阱, 阻碍He原子聚集长大形成He泡[20]. 在高温复杂应力环境下长时服役时, ODS钢中惰性纳米颗粒仍然能够钉扎位错, 阻碍位错滑移, 强化合金, 使得ODS钢的高温强度、持久性能远远高于Eurofer97等RAFM钢[5]. 因此, 在我国自主研发的聚变堆第一壁候选结构材料RAFM钢基础上开发新型ODS钢极具战略意义.

目前, 我国自主研发的RAFM钢主要有两种: 第一种是中国科学院等离子物理所与中国科学院金属研究所共同研制的中国低活化马氏体钢(CLAM)[8,21~23]; 第二种是核工业西南物理研究院与中国科学院金属研究所共同研发的低活化铁素体钢(CLF-1)[24~27]. 本工作是以CLAM钢为基体, 制备ODS-CLAM氧化物弥散强化低活化钢, 进而研究Y_2O_3颗粒对ODS-CLAM钢高温组织稳定性的影响, 以期为后续ODS-CLAM钢的发展与实际应用提供研究依据.

1 实验方法

本工作所用CLAM钢和ODS-CLAM钢的化学成分如表1所示. 原料CLAM钢粉制备流程为: 首先, 冶炼CLAM钢坯; 然后, 去除冒口、表层氧化皮及其他杂质; 最后, 采用气雾化制粉法制备而成. 具体雾化制粉要求为: 粒径<50 μm, 保护气氛为高纯Ar气, 气体压力>3.5 MPa. 采用此雾化制粉工艺制备的CLAM钢粉中的O含量为0.023%, N含量为0.12%. 在Ar惰性气氛保护下, 将原料CLAM钢粉(粒度为14.6 μm)和0.3%Y_2O_3 (质量分数)粉末(粒度为50 nm)混合后在立式球磨机中球磨50 h. 球磨后的混合粉装入低碳钢包套内焊封, 包套上盖预留小孔, 且焊接内径3 mm的薄壁钢管, 并在400 ℃真空条件下(真空度为10^{-1} Pa)抽气4 h, 去除粉末表面吸附的空气, 提高材料的致密度. 将混合粉包套置于1200 ℃, 150 MPa环境下保温保压4 h, 热等静压固化

表 1 CLAM 钢和 ODS-CLAM 钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of CLAM steel and ODS-CLAM steel

(mass fraction / %)

Steel	C	Cr	W	V	Ta	Mn	Si	Y_2O_3	Fe
CLAM	0.093	8.96	1.51	0.21	0.14	0.49	0.05	–	Bal.
ODS-CLAM	0.110	8.39	1.23	0.18	0.03	0.14	0.08	0.13	Bal.

表 2 CLAM 钢和 ODS-CLAM 钢的室温和 600 ℃下的拉伸性能数据

Table 2 Tensile properties of CLAM steel and ODS-CLAM steel at room temperature (RT) and 600 ℃

Steel	Temperature	Yield strength $\sigma_{0.2}$ / MPa	Ultimate tensile strength σ_b / MPa	Elongation after fracture δ / %	Reduction in area ψ / %
CLAM	RT	535	660	21.9	73.4
	600 ℃	315	355	21.6	83.5
ODS-CLAM	RT	755	915	8.5	37.2
	600 ℃	340	410	16.0	63.0

成型后的块体材料的致密度高达98.7%. 将热等静压成型后的ODS-CLAM钢于1200 ℃热轧成10 mm厚板材(总变形量为73.7%). CLAM 钢和 ODS-CLAM 钢的最终热处理制度均为: 正火 980 ℃, 30 min, 空冷+高温回火 760 ℃, 90 min, 空冷. 本工作所用 CLAM 钢和 ODS-CLAM 钢的室温和高温拉伸性能数据如表2所示. 2种材料在室温和600 ℃条件下各做2次拉伸实验, 其中CLAM钢拉伸试样为Φ5M10棒状试样, 标距段尺寸为直径5 mm, 长25 mm; ODS-CLAM 钢拉伸试样为 Φ3M6 棒状试样, 标距段尺寸为直径3 mm, 长15 mm. ODS-CLAM 钢的拉伸性能与同类ODS钢相当, 例如ODS-Eurofer和PM2000[5]. 为了研究 ODS-CLAM 钢的高温组织稳定性, 分别将 CLAM 钢和 ODS-CLAM 钢在 950~1200 ℃下固溶处理 30~60 min. 固溶前后的金相试样均采用 1 g 苦味酸+5 mL 盐酸+100 mL 酒精溶液腐蚀 10~45 s.

采用S-3400N扫描电镜(SEM)观察合金粉末的形貌; 采用EPMA-1610电子探针微分析仪分析球磨后合金粉末中各合金元素的分布情况; 用D/max 2500PC X射线衍射仪(CuK_α辐射, 管电压50 kV, 管电流300 mA, 石墨单色器衍射束单色化)分析合金粉末的晶格畸变; 用 MEF-4A 金相显微镜(OM)和 Tecnai20 透射电镜(TEM)观察固溶前后CLAM钢和ODS-CLAM钢的晶粒尺寸、马氏体组织形貌和析出相分布.

2 实验结果与讨论

2.1 球磨制备 ODS-CLAM 钢

图 1 为雾化 CLAM 钢粉末和 Y_2O_3 颗粒的 SEM 二次电子像. 可见, 未经球磨的 CLAM 钢粉末颗粒

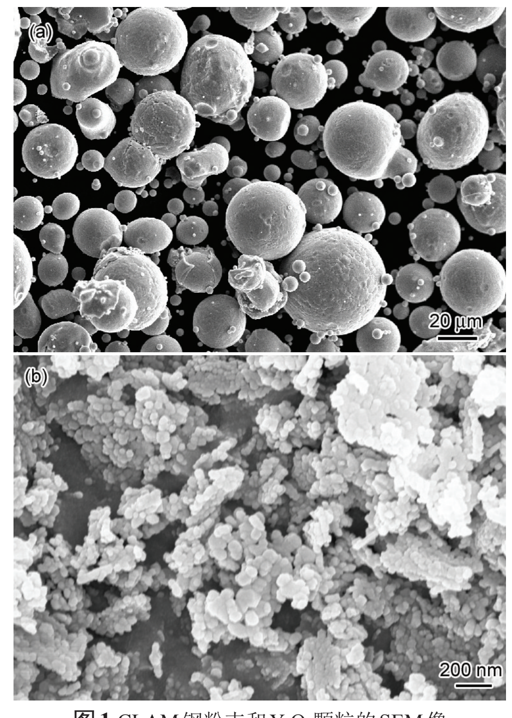


图 1 CLAM 钢粉末和 Y_2O_3 颗粒的 SEM 像

Fig.1 SEM images of the CLAM steel powders (a) and Y_2O_3 particles (b)

呈规则球形, 平均尺寸约为 14.6 μm (图 1a). Y_2O_3粉末颗粒平均尺寸约为 50 nm, 并且细小的 Y_2O_3 颗粒团聚成块(图 1b).

图 2 为添加 0.3%Y_2O_3 的 CLAM 钢混合粉末经球磨不同时间后的SEM像. 采用截线法测得球磨不同时间(t)后的粉末粒径(D), 如图3所示, 经过拟合, D与t之间存在如下关系: lg$D$=1.648−0.012t. 由图2和3可知, 球磨初期, CLAM钢粉的细化效果明显. 球磨10~

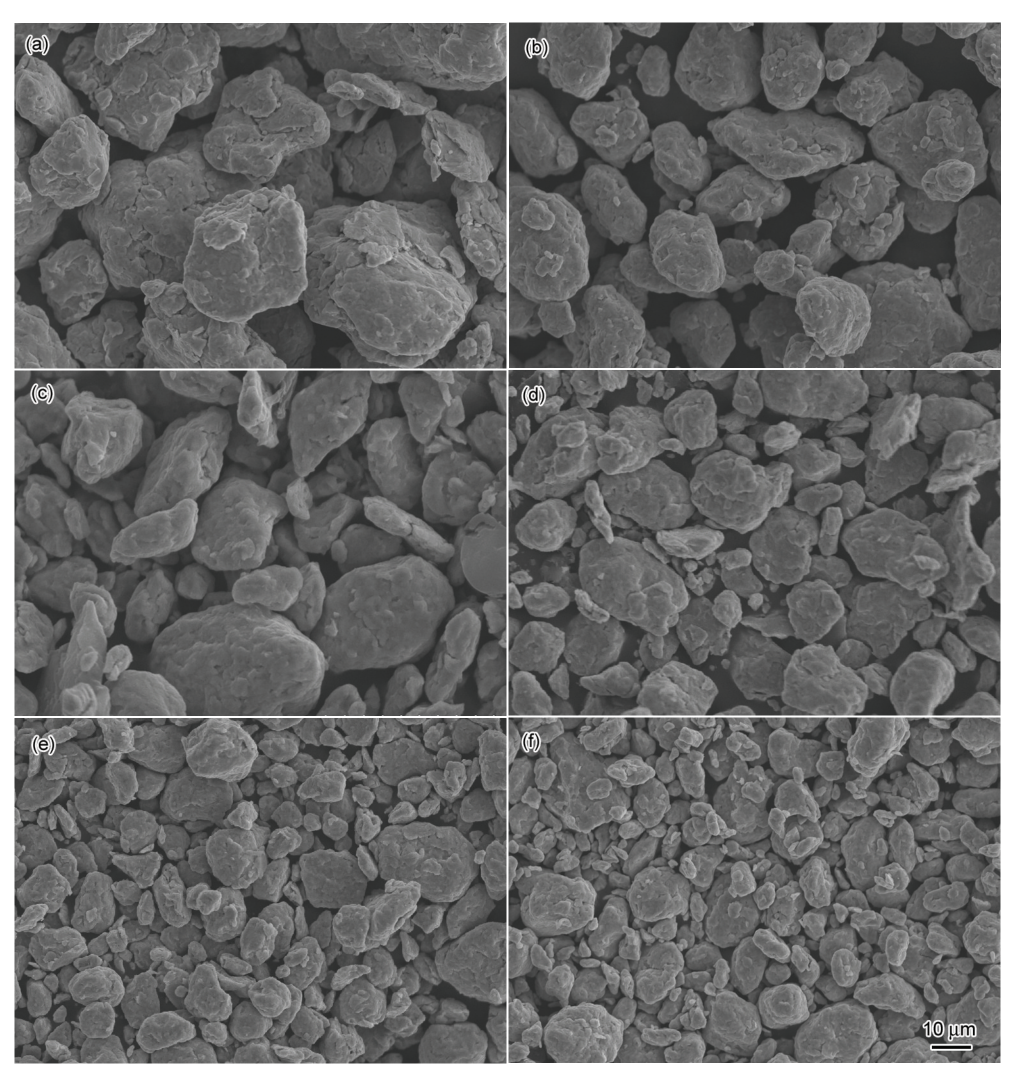


图2 添加0.3%Y_2O_3的CLAM钢混合粉末球磨不同时间后的SEM像

Fig.2 SEM images of the CLAM steel powders with addition of 0.3%Y_2O_3 ball-milled for 10 h (a), 20 h (b), 30 h (c), 40 h (d), 50 h (e) and 60 h (f)

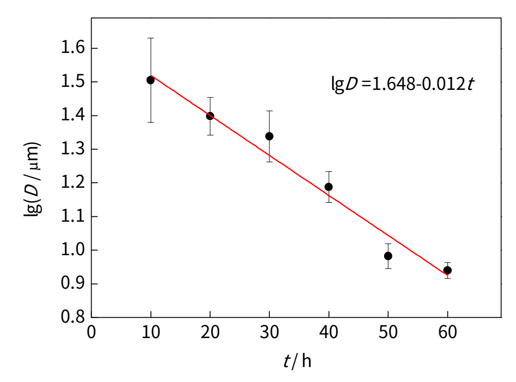


图3 CLAM钢粉粒径与球磨时间的关系

Fig.3 Relationship of particle size of the ball-milled CLAM steel powders (D) and the ball milling time (t)

50 h, CLAM钢粉末粒径由32.0 μm减少至9.6 μm; 但球磨 60 h后, CLAM钢粉末粒径未见显著减小, 约为8.7 μm. 直径6 mm硬质钢球与CLAM钢混合粉末碰撞激烈时, 快速转动的磨球迫使CLAM钢粉末发生塑性变形, 产生冷焊, 并因严重加工硬化而破碎, 新鲜的破坏表面又产生新的冷焊并发生原子扩散. 如此反复冷焊-破碎-再冷焊-再破碎, CLAM钢粉末粒径逐渐减小, 且缺陷密度增加, 使元素的扩散能力增强, 这是固态反应能在较低的室温下发生并完成的一个主要因素. 此外, 球磨过程中固态合成反应能否发生取决于体系在球磨过程中能量的升高程度, 而反应完成与否则受体系中的扩散过程控制, 即受制于晶粒细化程度和粉末碰撞温度[28]. 此外, 高能球磨过程中, 粉末因碰撞产生严重塑性变形, 这些塑性变形能转化为热能, 导致粉末温升, 促进粉末之间发生固态相变和固态扩散. 杨君友等[29]建模估测球磨过程中的粉末温升和能量累积, 结果表明, 粉末碰撞过程中的温升与碰撞速度、碰撞角度及粉末材料的种类有关; 因粉末冷却时间远小于磨球飞行时间, 粉末不会产生能量累积且不会发生

局部熔化. 球磨过程中粉末的温升效应会促进元素扩散和固态反应. 因此, 在高能球磨过程中, Y_2O_3颗粒在球磨过程中被打散成为Y原子和O原子, 使其与CLAM钢粉末发生固态反应并完全固溶于CLAM钢粉中, 最终得到成分均匀的合金化粉末.

图4为在CLAM钢粉末中添加0.3%Y_2O_3的混合粉末球磨不同时间后的XRD谱. 在XRD谱中未见到Y_2O_3衍射峰, 这是因为Y_2O_3含量较低, 且部分Y_2O_3已被打散并固溶于CLAM钢粉中. 通过XRD谱中的衍射角和衍射峰半高宽值可以计算出球磨不同时间后CLAM钢粉末的晶粒尺寸和晶格畸变量.

晶体发生衍射必须满足Bragg方程:

$$2d\sin\theta=\lambda \tag{1}$$

粉末的晶粒尺寸D, 衍射角θ及半高宽$B_{1/2}$的关系可用Scherrer公式[30]表示:

$$B_{1/2}=\frac{K\lambda}{D\cdot\cos\theta} \tag{2}$$

式中, d为晶面间距; K为常数, 取值为0.89; λ为X射线波长, λ=0.15405 nm.

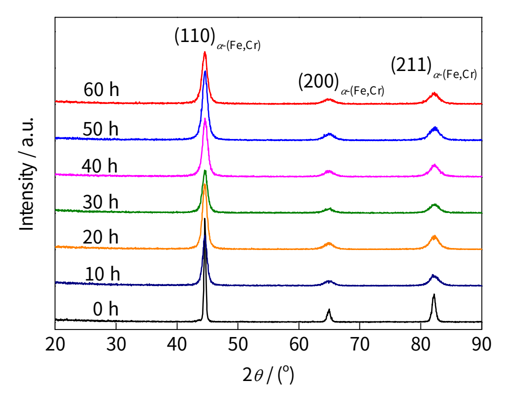


图4 添加0.3%Y_2O_3的CLAM钢混合粉末球磨不同时间后的XRD谱

Fig.4 XRD spectra of the CLAM steel powders with addition of 0.3%Y_2O_3 after ball milling for different times

在机械合金化过程中, 混合粉末不断冷焊-破碎-再冷焊, 并产生严重塑性变形, 促使粉末颗粒间元素相互扩散或发生固态相变, 导致粉末颗粒微区内晶格畸变, 致使晶格常数变化. 根据Bragg方程可知, 当晶格常数增大时, 衍射角变小, 衍射峰左移; 反之, 衍射峰右移. 因此, 晶格发生畸变后, X射线的入射角与衍射角存在很小偏差, 衍射强度降低. 多个有偏差衍射角的衍射峰叠加, 导致XRD谱上衍射峰宽化. 晶格畸变ε引起的衍射峰宽化B_ε [31]为:

$$B_\varepsilon=4\varepsilon\cdot\tan\theta \tag{3}$$

因此, 考虑晶格畸变和尺寸效应后的衍射峰半高宽B表达式应为:

$$B=B_{1/2}+B_\varepsilon=\frac{K\lambda}{D\cdot\cos\theta}+4\varepsilon\cdot\tan\theta \tag{4}$$

$$\frac{B\cos\theta}{\lambda}=4\varepsilon\cdot\frac{\sin\theta}{\lambda}+\frac{K}{D} \tag{5}$$

其中, B, θ及D可由XRD谱读取. 将各衍射峰的$(B\cos\theta)/\lambda$及$\sin\theta/\lambda$看做纵坐标与横坐标, 描点并拟合直线, 该直线斜率即为4ε, 截距为K/D. 表3中列出了球磨不同时间后CLAM钢粉的$(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$衍射峰峰位、峰位偏移量、半高宽、该方向的晶粒尺寸及晶格畸变量.

通过XRD谱分析和相关计算可知, 经高能球磨后, $(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$衍射峰峰位均右移. $(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$标准衍射峰峰位为44.484°, 计算球磨不同时间后$(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$衍射峰的偏移量可知, 球磨至50 h时, $(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$衍射峰峰位相对于标准衍射峰峰位的偏移量最大, 约3.46‰. 此外, 随着球磨时间的延长, $(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$衍射峰的强度逐渐降低, 衍射峰半高宽逐渐增加. 当球磨时间达60 h时, $(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$衍射峰半高宽达最大值, 为0.786°, 晶格畸变量达0.627%. CLAM钢混合粉末球磨10 h时, 晶粒尺寸为127 nm, 晶格畸变量

表3 球磨不同时间后CLAM钢粉的$(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$峰位偏移量、半高宽、晶粒尺寸及晶格畸变量

Table 3 Peak positions, half-widths of $(110)_{\alpha\text{-(Fe,Cr)}}$ diffraction peaks, crystallite sizes and lattice strains of CLAM steel powders after ball milling for different times

Time h	Peak position (°)	Diffraction peak offset / ‰	Half-width of diffraction peak / (°)	Crystallite size nm	Lattice strain / %
10	44.519	0.79	0.688	127	0.545
20	44.519	0.79	0.740	117	0.684
30	44.521	0.83	0.742	117	0.683
40	44.600	2.61	0.731	118	0.582
50	44.638	3.46	0.774	112	0.587
60	44.599	2.59	0.786	110	0.627

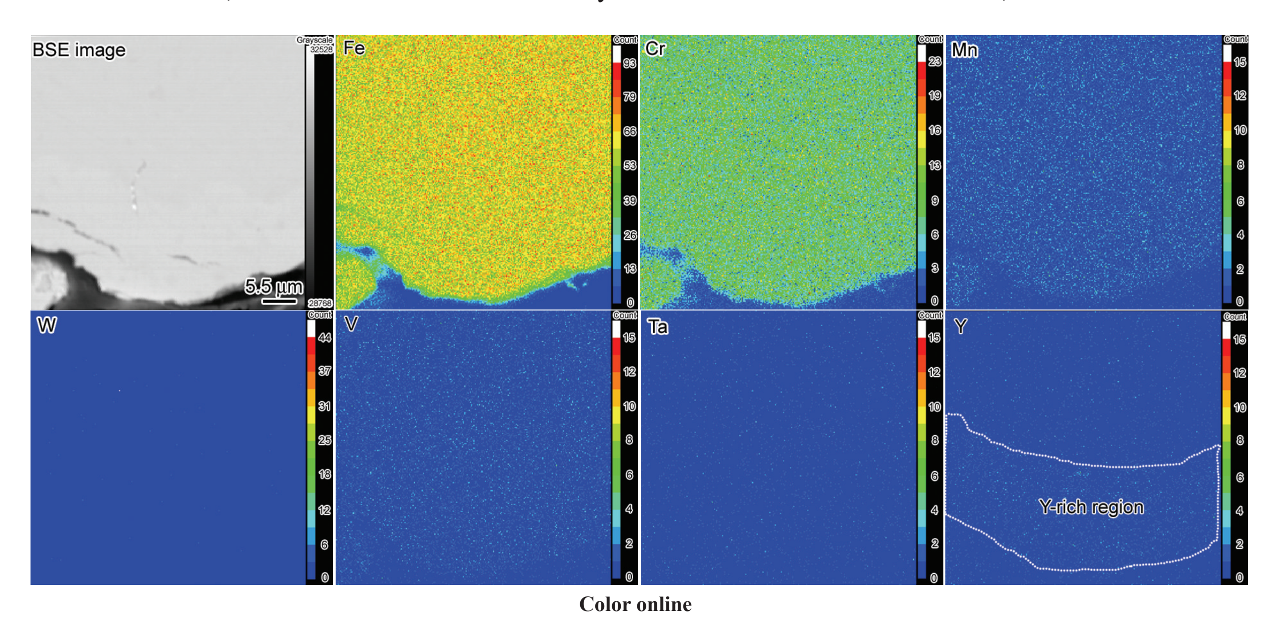
为0.545%; 球磨20~60 h时, 晶粒尺寸变化并不明显, 仅由117 nm降低至110 nm, 但球磨粉末的晶格畸变量均达到0.582%~0.684%, 远高于球磨10 h粉末的晶格畸变量. 这表明在球磨20~60 h过程中, 晶格畸变是导致衍射峰宽化的主要原因. CLAM钢混合粉末经高能球磨后, 颗粒塑性变形剧烈, 引入较多缺陷, 晶格畸变较大, 合金化程度最高, Y_2O_3颗粒完全固溶于CLAM钢粉末颗粒中, 为后期固化成型过程中生成细小Y_2O_3颗粒提供了有利条件.

图5为球磨50 h后大尺寸合金粉末颗粒中各合金元素的分布情况. 由图可知, 球磨后粉末颗粒中Cr, Mn和V元素分布均匀, W和Ta元素含量较少. 这是因为合金元素Ta在CLAM钢雾化制粉过程中大部分已经被烧损, 因此面扫描图中亮点非常少; 合金元素W可能因为比重较大, 在雾化制粉过程中发生偏析, 导致W元素在各颗粒中分布不均. 此外, 经高能球磨后, Y_2O_3颗粒不再以氧化物形式存在, 而是在球磨过程中被打散, 且Y原子固溶于不断发生冷焊破碎的CLAM钢粉末的新鲜表层中, 使得Y元素均匀分布在CLAM钢粉末颗粒中. 但是, 在尺寸较大(>20 μm)的CLAM钢粉末颗粒中, Y元素分布不均匀, 主要集中在距表层5~8 μm范围内, 合金粉末颗粒心部的Y含量较少. 这表明, 球磨后CLAM钢粉末的最合适尺寸为10~16 μm, 在这一尺寸范围内Y元素能够均匀分布在整个合金粉末颗粒内部, 利于后期固化成型过程中Y_2O_3颗粒分布更加弥散. 对CLAM钢粉和Y_2O_3颗粒而言, CLAM钢粉颗粒是延性颗粒, Y_2O_3颗粒则为脆性颗粒. Murty和Ranganathan[32]认为在机械合金化过程中, 延性/脆性体系中的延性颗粒和脆性颗粒的变形行为不同. 高能球磨时, 延性颗粒发生严重塑性变形, 被磨球碾成扁平状, 并不断发生冷焊破碎; 而脆性颗粒则被打散并镶嵌在发生严重塑性变形的延性颗粒中, 被打散的脆性颗粒的尺寸较小, 缩短了其扩散距离. 随着球磨时间延长, 延性颗粒尺寸逐渐减小, 且体系的温度逐渐上升, 促进脆性颗粒中的金属元素向延性颗粒中扩散. 因此, 对于CLAM/Y_2O_3体系而言, Y_2O_3在球磨过程中也是先被打散并被CLAM钢包裹, 最终随着温度的升高, Y元素向CLAM钢粉颗粒中发生固态扩散, 最终导致Y元素在CLAM钢粉表层富集, 而心部Y元素较少. 若要消除这种Y元素的富集现象, 应当进一步提高球磨过程中的能量, 促使CLAM钢粉发生更剧烈塑性变形, 形成更扁平颗粒, 提高Y_2O_3破碎颗粒的弥散程度, 从而获得Y元素均匀分布的CLAM钢粉.

根据上述讨论可知, 随着球磨时间的延长, 高能球磨消耗的能量也越多, 这不利于ODS-CLAM钢的工业化生产. 此外, 长时球磨后的CLAM钢粉末颗粒发生严重塑性变形, 合金化程度提高, 粉末粒径显著减小, 晶格畸变量较大. 综合考虑上述因素, 选取最佳球磨工艺为: 球磨时间50 h, 球磨气氛Ar, 球料比10∶1, 球磨介质为直径6 mm的硬质钢球.

2.2 ODS-CLAM钢的高温组织稳定性

为了研究ODS-CLAM钢的高温组织稳定性, 将CLAM钢与ODS-CLAM钢同时在950~1200 ℃高温条件下固溶30~60 min, 观察其晶粒尺寸的变



Color online

图5 球磨50 h后大尺寸颗粒的BSE像和EPMA元素面分布图

Fig.5 BSE image and EPMA element maps in large size particle after ball milling for 50 h

化. 采用金相分析软件 SISCIAS 8.0 中的截线法分析测量CLAM 钢与ODS-CLAM 钢固溶前后的晶粒尺寸. 图 6 为 CLAM 钢在 1200 ℃固溶前后的 OM 像. 固溶前, CLAM 钢组织为等轴晶组织, 晶粒尺寸为 15.2 μm (图 6a); 而经过 1200 ℃固溶 60 min 后, CLAM 钢的晶粒尺寸增大至197.0 μm (图6b). 图7为ODS-CLAM 钢在不同温度下固溶前后的OM 像. 为了进一步提高其力学性能, 对热等静压成型后 ODS钢进行热轧处理, 因此ODS-CLAM 钢组织呈纤维状组织, 且晶粒沿着热轧方向被拉长. 固溶前 ODS-CLAM钢晶粒尺寸为20.0 μm (图7a); 在950 ℃固溶30 min后, 晶粒尺寸为34.5 μm (图7b); 在1000 ℃固

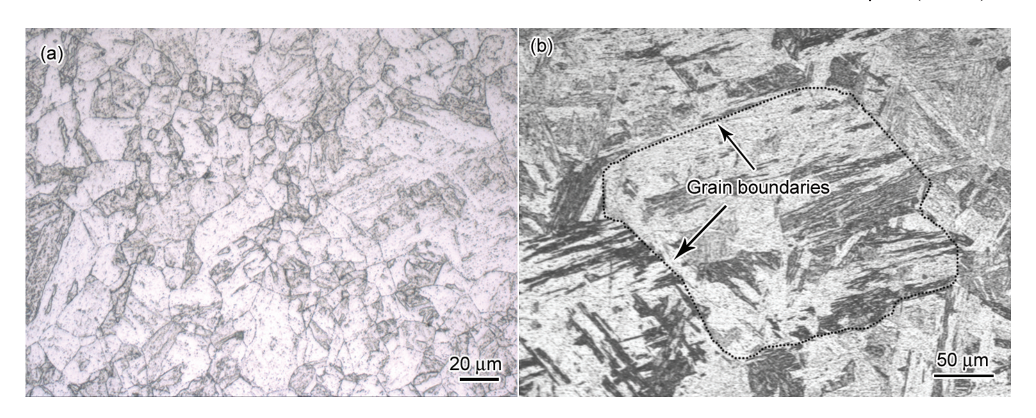


图 6 CLAM 钢在 1200 ℃固溶前后的 OM 像

Fig.6 OM images of the CLAM steel before (a) and after (b) solution treatment at 1200 ℃ for 60 min

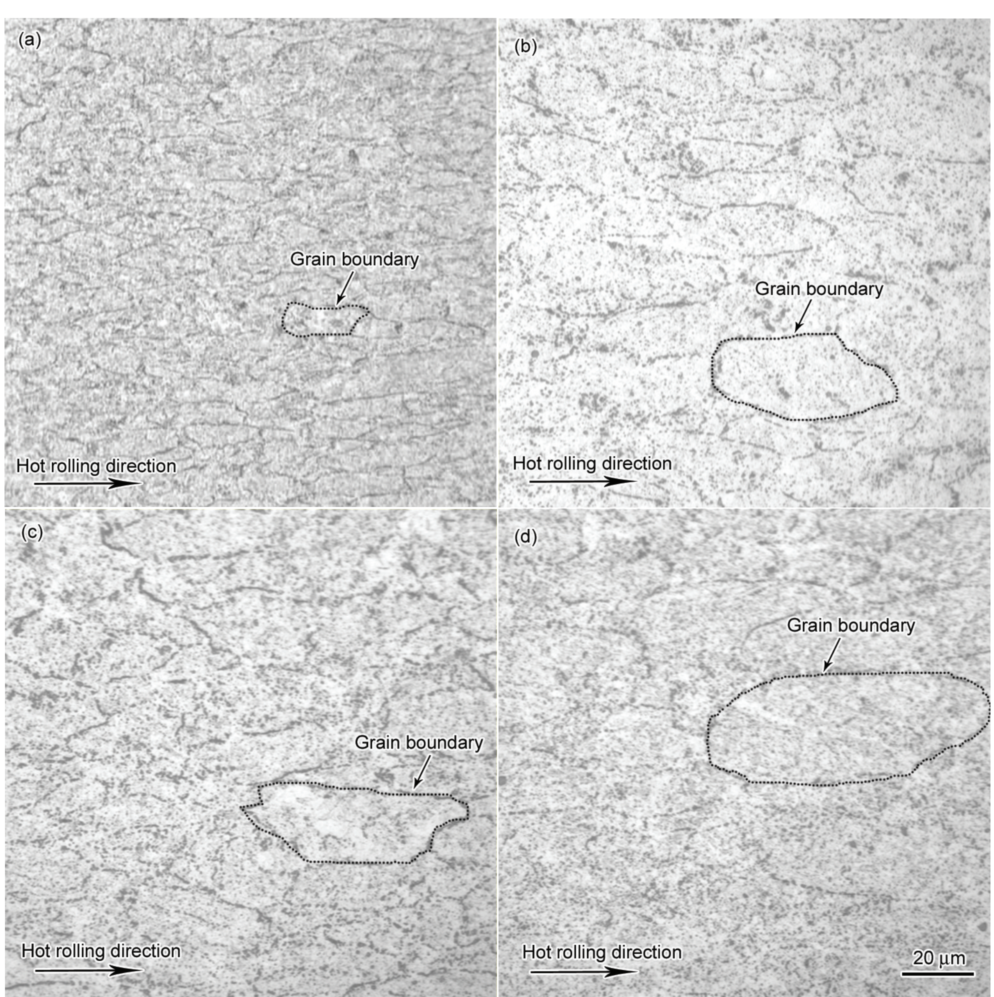


图 7 ODS-CLAM 钢在不同温度固溶前后的 OM 像

Fig.7 OM images of the ODS-CLAM steel before (a) and after solution treated at 950 ℃ for 30 min (b), 1000 ℃ for 30 min (c) and 1200 ℃ for 60 min (d)

溶30 min后, 晶粒尺寸为49.8 μm (图7c); 在1200 ℃固溶60 min后, 晶粒尺寸为63.0 μm(图7d). 比较CLAM钢和ODS-CLAM钢在1200 ℃固溶60 min前后的晶粒尺寸可知, CLAM钢的晶粒尺寸变为固溶前的16.4倍; 而ODS-CLAM钢的晶粒尺寸变为固溶前的3.2倍. 这表明, 在1200 ℃固溶60 min后, ODS-CLAM钢晶粒粗化程度明显低于CLAM钢, 即ODS-CLAM钢的高温组织稳定性明显优于CLAM钢.

图8a和b为CLAM钢在1200 ℃固溶前后的TEM像. 由图8a可见, 热处理态CLAM钢中板条尺寸均匀(200~300 nm), 细小的$M_{23}C_6$碳化物和*MX*碳氮化物分布在板条界上. 图8c~f给出了图8a中$M_{23}C_6$碳化物和*MX*碳氮化物的SAED谱和EDS谱. 经SAED和EDS分析可知, 图8c为$M_{23}C_6$的[211]晶带电子衍射谱, 其化学成分为0.4V-65.9Cr-1.7Mn-27.2Fe-4.8W (原子分数); 而图8d为TaC的[111]晶带

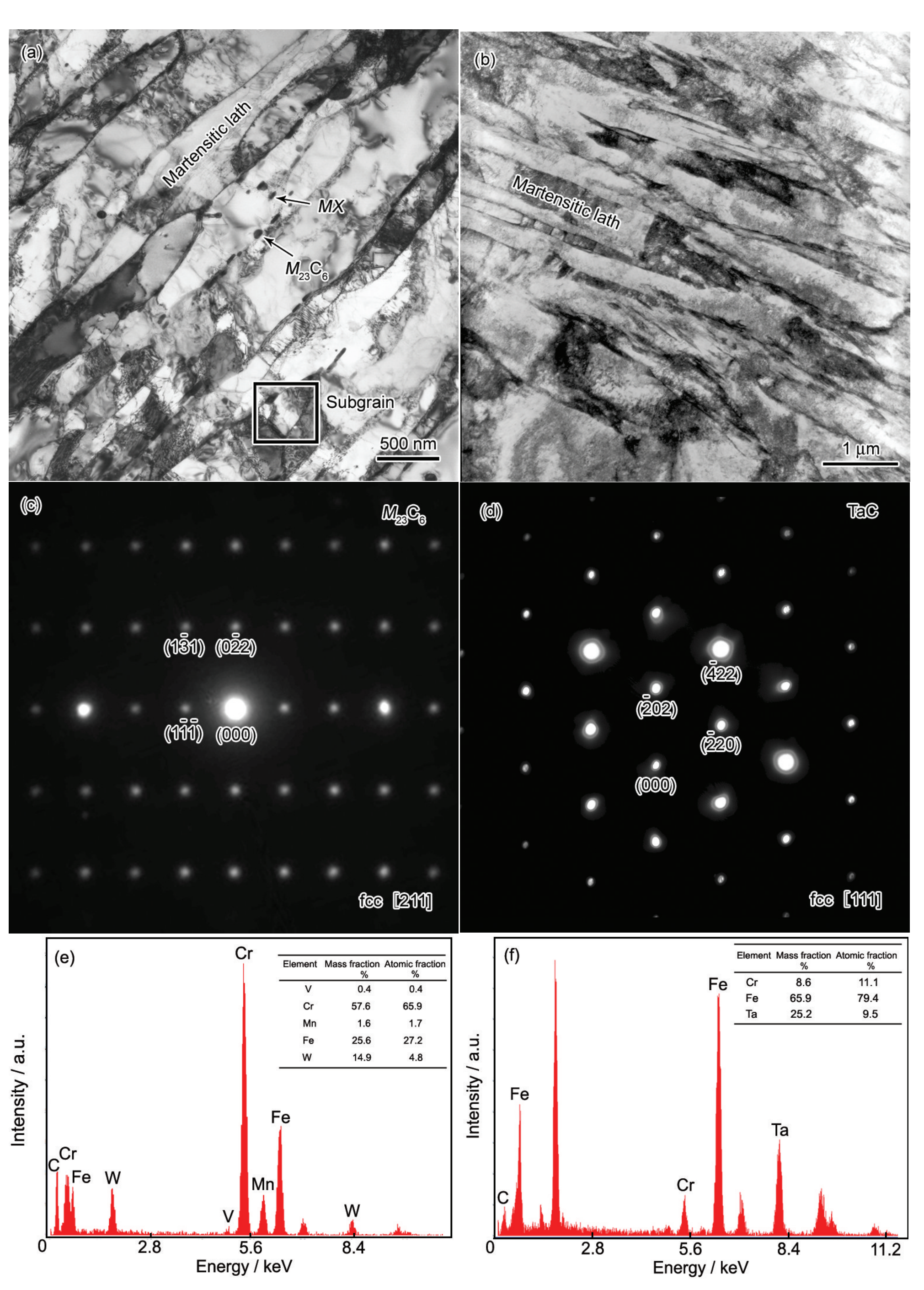


图8 CLAM钢1200 ℃固溶前后的TEM像以及固溶前基体中析出相的SAED谱和EDS

Fig.8 TEM images of the CLAM steel before (a) and after (b) solution treatment at 1200 ℃ for 60 min, and the SAED patterns (c, d) and EDS (e, f) of $M_{23}C_6$ carbide (c, e) and TaC (d, f) in the CLAM steel before solution treatment

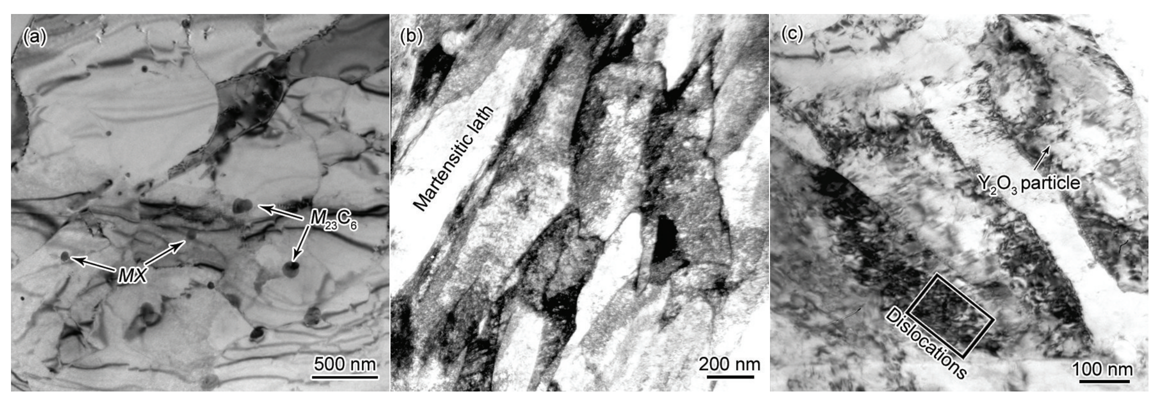


图 9 ODS-CLAM 钢 1200 ℃固溶前后的 TEM 像

Fig.9 TEM images of the ODS-CLAM steel before (a) and after (b, c) solution treatment at 1200 ºC for 60 min

电子衍射谱, 其化学成分为 11.1Cr-79.4Fe-9.5Ta(原子分数). CLAM 钢经 1200 ℃固溶 60 min 后, 由于温度较高, 马氏体板条宽化至 400~500 nm, 板条界上的 $M_{23}C_6$型碳化物和 *MX* 型碳氮化物回溶, Cr, Ta 和 V 等合金元素完全固溶于基体中(图 8b). 图 9 为 ODS-CLAM 钢在 1200 ℃固溶前后的 TEM 像. 可见, 热处理态的 ODS-CLAM 钢中存在 $M_{23}C_6$型碳化物和 *MX* 型碳氮化物(图 9a). 但在 1200 ℃固溶 60 min 后, 马氏体板条细小, 宽度约为 200 nm (图 9b), 基体中的 $M_{23}C_6$型碳化物和 *MX* 型碳氮化物也已完全固溶于基体中, 但是弥散分布在板条内部和板条界上的纳米级 Y_2O_3仍然清晰可见(图 9c). 这表明, 在高温条件下, 纳米级 Y_2O_3颗粒仍然能够在 ODS-CLAM 钢中起到弥散强化的作用, 保证 ODS-CLAM 钢具备较好的高温力学性能. 此外, Ramar 和 Schäublin[15]曾在升温过程中原位观察 ODS-Eurofer 钢 Y_2O_3颗粒的变化, 当温度升高至 800 ℃时, ODS-Eurofer 钢中碳化物溶解, Y_2O_3 颗粒未溶解; 当温度持续升高至 1000 ℃时, Y_2O_3颗粒仍然能够稳定地存在于基体中, 并且钉扎位错. 由此可见, 本研究结果与 Ramar 和 Schäublin[15]的研究结果是一致的. 综上所述, 在 1200 ℃保温 60 min 后, ODS-CLAM 钢的晶粒尺寸并未明显长大, 且基体中的 Y_2O_3较稳定, 因此 ODS-CLAM 钢的组织稳定性明显优于 CLAM 钢.

3　结论

(1) 添加 0.3%Y_2O_3的 CLAM 钢粉末粒径(D)随着球磨时间(t)的延长而逐渐减小, 即 $\lg D=1.648-0.012t$.

(2) 添加 0.3%Y_2O_3的 CLAM 钢粉末最佳球磨工艺为: 球磨时间 50 h, 球磨气氛 Ar, 球料比 10∶1, 球磨介质为直径 6 mm 的硬质钢球.

(3) 经高能球磨后, 为确保 Y 元素均匀分布, CLAM 钢粉的粒径应控制在 10~16 μm. 在尺寸大于 20 μm 的 CLAM 钢粉末颗粒中, Y 元素分布不均匀, 主要集中在颗粒表层 5~8 μm 范围内, 而其心部 Y 含量较少.

(4) 与 CLAM 钢相比较, ODS- CLAM 钢在 1200 ℃固溶 60 min 后的晶粒粗化程度明显小于 CLAM 钢, 即 ODS-CLAM 钢具有更加优异的高温组织稳定性.

参考文献

[1] Lindau R, Möslang A, Schirra M. *Fusion Eng Des*, 2002; 61-62: 659

[2] Lindau R, Möslang A, Schirra M, Schlossmacher P, Klimenkov M. *J Nucl Mater*, 2002; 307-311: 769

[3] Hu X, Huang L, Wang W, Yang Z, Sha W, Wang W, Yan W, Shan Y. *Fusion Eng Des*, 2013; 88: 3050

[4] Li Y, Huang Q, Wu Y, Nagasaka T, Muroga T. *J Nucl Mater*, 2007; 367-370: 117

[5] Lindau R, Möslang A, Rieth M, Klimiankou M, Materna-Morris E, Alamo A, Tavassoli A A F, Cayron C, Lancha A M, Fernandez P, Baluc N, Schäublin R, Diegele E, Filacchioni G, Rensman J W, Schaaf B V D, Lucon E, Dietz W. *Fusion Eng Des*, 2005; 75-79: 989

[6] Abe F, Nakazawa S, Araki H, Noda T. *Metall Trans*, 1992; 23A: 469

[7] Baluc N, Gelles D S, Jitsukawa S, Kimura A, Klueh R L, Odette G R, Schaaf B V D, Yu J N. *J Nucl Mater*, 2007; 367-370: 33

[8] Hu X, Huang L, Yan W, Wang W, Sha W, Shan Y, Yang K. *Mater Sci Eng*, 2013; A586: 253

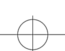
[9] Lindau R, Möslang A, Schirra M, Schlossmacher P, Klimenkov M. *J Nucl Mater*, 2002; 307-311: 769

[10] Alamo A, Lambard V, Averty X, Mathon M H. *J Nucl Mater*, 2004; 329-333: 333

[11] Sakasegawa H, Chaffron L, Legendre F, Boulanger L, Cozzika T, Brocq M, de Carlan Y. *J Nucl Mater*, 2009; 384: 115

[12] Hosemann P, Thau H T, Johnson A L, Maloy S A, Li N. *J Nucl Mater*, 2008; 373: 246

[13] Hirata A, Fujita T，Wen Y R, Schneibel J H, Liu C T, Chen M W.



Nat Mater, 2011; 10: 922

[14] Hirata A, Fujita T, Liu C T, Chen M W. *Acta Mater*, 2012; 60: 5686

[15] Ramar A, Schäublin R. *J Nucl Mater*, 2013; 432: 323

[16] Cayron C, Rath E, Chu I, Launois S. *J Nucl Mater*, 2004; 335: 83

[17] Lucon E. *Fusion Eng Des*, 2002; 61-62: 683

[18] Klimenkov M, Lindau R, Möslang A. *J Nucl Mater*, 2009; 386-388: 553

[19] Williams C A, Marquis E A, Cerezo A, Smith G D W. *J Nucl Mater*, 2010; 400: 37

[20] Odette G R, Alinger M J, Wirth B D. *Annu Rev Mater Res*, 2008; 38: 471

[21] Huang Q, Li C, Li Y, Chen M, Zhang M, Peng L, Zhu Z, Song Y, Gao S. *J Nucl Mater*, 2007; 367-370: 142

[22] Huang Q, Li C, Wu Q, Liu S, Gao S, Guo Z, Yan Z, Huang B, Song Y, Zhu Z, Chen Y, Ling X, Wu Y. *J Nucl Mater*, 2011; 417: 85

[23] Zheng S, Wu Q, Huang Q, Liu S, Han Y. *Fusion Eng Des*, 2011; 86: 2616

[24] Fu H Y, Wang P H, Chen J M. *Mater Mech Eng*, 2010; 34(1): 28
(付海英, 王平怀, 谌继明. 机械工程材料, 2010; 34(1): 28)

[25] Chen L, Wang Z M, Tao H Y, Chen G Z, Zhu T J. *Welding Technol*, 2014; 43(5): 26
(陈 路, 王泽明, 陶海燕, 陈高詹, 朱天军. 焊接技术, 2014; 43(5): 26)

[26] Wang P, Chen J, Fu H, Liu S, Li X, Xu Z. *J Nucl Mater*, 2013; 442: 9

[27] Wang P, Chen J, Fu H, Liu S, Li X, Xu Z. *Plasma Sci Technol*, 2013; 15: 133

[28] Xi S Q, Qu X Y, Liu X K, Ma M L, Zhou J E, Wang X T. *Mater Sci Technol*, 2000; 8(3): 88
(席生岐, 屈晓燕, 刘心宽, 马明亮, 周敬恩, 王笑天. 材料科学与工艺, 2000; 8(3): 88)

[29] Yang J Y, Wu J S, Zeng Z P. *Acta Metall Sin*, 1998; 34: 1061
(杨君友, 吴建生, 曾振鹏. 金属学报, 1998; 34: 1061)

[30] Patterson A L. *Phys Rev*, 1939; 56: 978

[31] Senthil Saravanan M S, Sivaprasad K, Susila P, Kumaresh Babu S P. *Physica*, 2011; 406B: 165

[32] Murty B S, Ranganathan S. *Int Mater Rev*, 1998; 43: 101

(责任编辑:毕淑娟)

